



Technische
Universität
Dresden

Fakultät Physik

Physikalisches Grundpraktikum

Versuch: **UE**

Aktualisiert: am 10. April 2026

Umwandlungsenergien

Inhaltsverzeichnis

1 Aufgabenstellung	2
2 Allgemeine Grundlagen	2
2.1 Phasenumwandlungen	2
2.1.1 Verdampfen	2
2.1.2 Schmelzen	3
2.2 Spezifische Wärmekapazität und Umwandlungsenthalpie	3
2.3 Aufheizen bzw. Abkühlen im realen Kalorimeter	4
3 Experimente	4
3.1 Bestimmung von C nach der Mischungsmethode	4
3.2 Bestimmung der Schmelzenthalpie von Eis	5
3.3 Verdampfungs- oder Kondensationsenthalpie	6
4 Platzanleitung	7
4.1 Aufgabenstellung	7
4.2 Hinweise zur Versuchsdurchführung	7
5 Anhang	9
5.1 Gleichheit der Flächen	9
5.2 Herleitung der Clausius-Clapeyronschen Gleichung	10
5.3 Versuchsbedingungen, thermodynamische Potentiale	11
Fragen	11

1 Aufgabenstellung

1. Bestimmen Sie die **Wärmekapazität C eines Kalorimeters** nach der Mischungsmethode.
2. Ermitteln Sie die **spezifische Schmelzwärme q_s** von Eis.
3. Bestimmen Sie die **innere Verdampfungsenthalpie $q_{v,i}$** von Ethanol oder Wasser.

2 Allgemeine Grundlagen

2.1 Phasenumwandlungen

2.1.1 Verdampfen

Der flüssige und dampfförmige Zustand eines Stoffes sind zwei Phasen, die gleichzeitig existieren können und die sich beim Sättigungsdampfdruck im thermodynamischen Gleichgewicht befinden. Bei konstanter Temperatur tritt die gleiche Anzahl von Molekülen aus der Flüssigkeit aus wie auch wieder ein. Bei einer Temperaturerhöhung können mehr Moleküle die zum Verdampfen notwendige (Verdampfungs-) Energie aufbringen. Die Wahrscheinlichkeit, dass ein Molekül verdampft ist, genügt der Boltzmann-Statistik. Dies hat eine exponentiell mit T ansteigende Dampfdruck-Kurve zur Folge (s. Abb. 1):

$$p_d(T) \approx n_{fl} \cdot kT \cdot \exp\left(-\frac{mq_v}{N \cdot kT}\right). \quad (1)$$

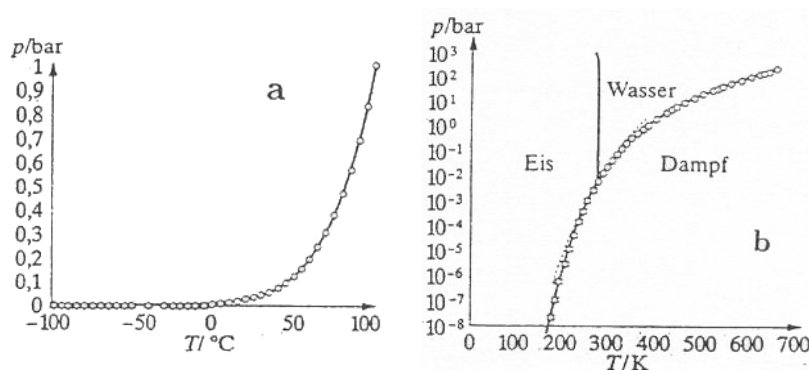


Abb. 1: Wasser: Dampfdruck-Kurve (a); Sublimations- und Schmelzdruck sowie Tripelpunkt (b) [1]

Zwischen der Steigung der Dampfdruck-Kurve und der Verdampfungswärme (besser: Verdampfungsenthalpie) q_v (bzw. entsprechend beim Schmelzen, q_s) vermittelt die Gleichung von Clausius-Clapeyron einen Zusammenhang:

$$q_v = T \frac{dp_d}{dT} \cdot (v_d - v_{fl}) \quad \text{bzw.} \quad q_s = T \frac{dp_s}{dT} \cdot (v_{fl} - v_{fest}). \quad (2)$$

Dabei sind v_d , v_{fl} und v_{fest} die spezifischen Volumina der drei Aggregatzustände, p_d der Dampfdruck und p_s der Schmelzdruck.

2.1.2 Schmelzen

Bei der Schmelztemperatur sind Festkörper und Flüssigkeit im thermodynamischen Gleichgewicht. Die spezifische Schmelzenthalpie q_s ist immer positiv. Das Vorzeichen des Anstiegs der Schmelzdruck-Kurve $p_s(T)$ hängt damit vom Vorzeichen von $v_{fl} - v_{fest}$ ab. Für Eis und wenige andere Stoffe (Ge, Ga, Bi) ist $v_{fl} - v_{fest}$ negativ (die Dichte von Eis ist geringer als die von Wasser). Beim Tripelpunkt (Wasser: $p = 6,1 \text{ mbar}$ und $T = 0,0075^\circ\text{C}$) besteht ein Gleichgewicht zwischen Festkörper, Flüssigkeit und Dampf. In ihm vereinigen sich Sublimationsdruck-, Dampfdruck- und Schmelzdruck-Kurve.

2.2 Spezifische Wärmekapazität und Umwandlungsenthalpie

Die Enthalpie H ist ebenso wie die innere Energie eine Zustandsgröße und geht durch die folgende Transformation aus ihr hervor:

$$H = U + pV. \quad (3)$$

Somit ergibt sich durch Einsetzen des ersten Hauptsatzes in die differenzielle Form:

$$dH = dU + pdV + Vdp = dQ + Vdp. \quad (4)$$

D.h., bei isobaren Prozessen ist die Änderung der Enthalpie folglich äquivalent zur zugeführten Wärme.

Die einem Körper der Masse m zugeführte Wärmeenergie ΔQ erzeugt entweder eine Temperaturerhöhung ΔT , die der spezifischen Wärmekapazität c umgekehrt proportional ist

$$\Delta Q = m \cdot c \cdot \Delta T. \quad (5)$$

oder sie bewirkt bei konstanter Temperatur (im Idealfall adiabatisch; z.B. bei der Schmelz- oder der Siedetemperatur) eine Änderung des Aggregatzustandes (oder allgemeiner eine Struktur- oder Phasenumwandlung), z.B. den Übergang vom festen zum flüssigen oder vom flüssigen zum gasförmigen Zustand mit den Energiebilanzen:

$$\Delta Q_s = m \cdot q_s \quad (6a)$$

$$\text{bzw. } \Delta Q_v = m \cdot q_v. \quad (6b)$$

Erwärmt man z.B. eine vorgegebene Masse reinen Wassers bei konstantem Druck in einem idealen Kalorimeter, beginnend bei minus 10°C , durch zeitlich konstante Zufuhr an Wärmeenergie, so ändert sich die Temperatur im Eis (bzw. später im Wasser) entsprechend Abb. 2.

Hierbei sind die zwei ansteigenden Kurvenabschnitte der Gleichung (5) und die zwei horizontalen den Gleichungen (6a) und (6b) zuzuordnen. Die Zeitdifferenz $t_2 - t_1$ ist proportional zu q_s . Die Schmelz- und Siedetemperaturen (T_s und T_{si}) sind druckabhängig (wie?).

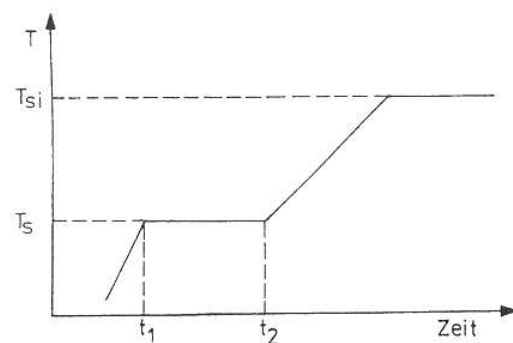


Abb. 2: Schema des Aufheizens von Eis (bzw. Wasser) im idealen Kalorimeter

Die Kalorimetrie beruht auf dem Prinzip der Energieerhaltung und ermöglicht die Bestimmung von Wärmemengen durch Vergleich von unterschiedlichen Zuständen im Rahmen von Energiebilanzen. Man unterscheidet zwischen Kalorimetern konstanter Masse und Strömungskalorimetern¹ [3].

2.3 Aufheizen bzw. Abkühlen im realen Kalorimeter

Ein reales Kalorimeter konstanter Masse besitzt einerseits eine endliche Wärmekapazität C und gibt andererseits infolge nicht idealer Wärmeisolation durch Konvektion, Wärmestrahlung und Wärmeleitung ($I_w^{(2)} = -\frac{\lambda A}{l} \cdot (T - T_u) = -k \cdot (T - T_u)$) an die Umgebung der Temperatur T_u Wärme-Energie ab. Dabei ist der Energie-Verlust $I_w^{(1)}$ gleich dem Wärmestrom $I_w^{(2)}$. Mit $T' = T - T_u$ gilt:

$$\left. \begin{aligned} I_w^{(1)} &= \frac{dQ}{dt} = (mc + C) \cdot \frac{dT}{dt} \\ I_w^{(2)} &= -k \cdot (T - T_u) \end{aligned} \right\} \Rightarrow \frac{dT'}{dt} = -\frac{k}{mc + C} \cdot T'.$$

Aus dieser Differentialgleichung erster Ordnung folgt das **Newtonsche Abkühlungsgesetz**:²

$$T - T_u = (T_0 - T_u) \cdot \exp\left(-\frac{k}{mc + C} \cdot (t - t_0)\right). \quad (7)$$

T_0 entspricht der Temperatur zur Zeit t_0 . Für geringe Temperaturdifferenzen kann das Newtonsche Abkühlungsgesetz in differentieller Form benutzt oder linearisiert werden:

$$T - T_u = (T_0 - T_u) \cdot \left(1 - \frac{k}{mc + C} \cdot (t - t_0)\right),$$

wonach die Temperatur im Kalorimeter (ohne zu- oder abgeführte Prozesswärme) näherungsweise linear mit der Zeit ab- bzw. zunimmt.

3 Experimente

3.1 Bestimmung von C nach der Mischungsmethode

Zunächst wird die Leermasse des Kalorimetergefäßes einschließlich Deckel, Rührer, Thermometer und bei nachfolgender Bestimmung der Kondensationswärme zusätzlich auch der Kondensationsspirale (s. Abb. 3) ermittelt. Anschließend wird das Kalorimetergefäß mit kaltem Wasser gefüllt. Aus einer Wägung des gefüllten Gefäßes kann die Masse $m_{w,1}$ des Wassers ermittelt werden. Nach einigen Minuten haben sich die Temperaturen von Gefäß und Wasser ausgeglichen und T_1 kann gemessen werden.

¹Strömungskalorimeter werden hier nicht betrachtet.

²Die Geschwindigkeit des Ausgleichsvorgangs wird also durch den Quotienten $\frac{k}{mc + C}$ (Wärmeleitfähigkeit [7] bestimmt, den man bei guten Kalorimetern bei geringer Wärmekapazität $mc + C$ (Empfindlichkeit) durch sehr gering gehaltene k -Werte möglichst klein halten will. In sogenannten isoperibolen Kalorimetern bildet der Wärmeübergang zur Umgebung hingegen die wesentliche Messgröße. [3]

Nach Hinzufügen einigen heißen Wassers der Temperatur T_2 und einigem Rühren wird die Mischungstemperatur T_M gemessen. Durch nochmaliges Wägen des Gesamtgefäßes lässt sich die Masse des hinzugefügten heißen Wassers $m_{w,2}$ berechnen. Die gesuchte Wärmekapazität C des Kalorimeters ergibt sich aus der Bilanzgleichung:

$$(m_{w,1}c_w + C) \cdot (T_1 - T_M) = m_{w,2}c_w \cdot (T_M - T_2). \quad (8)$$

Verwenden Sie für die spezifische Wärmekapazität von Wasser den Wert $c_w = 4,1868 \frac{\text{kJ}}{\text{kg} \cdot \text{K}}$.

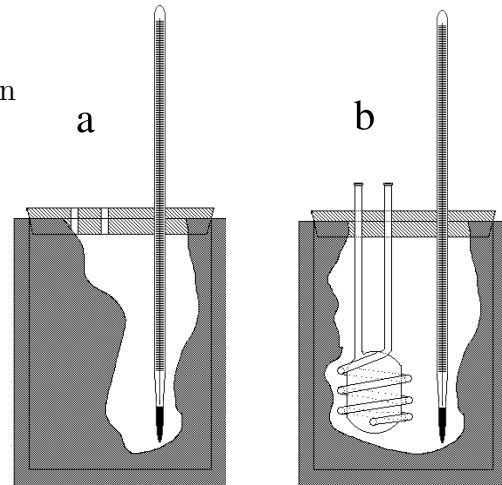


Abb. 3: Kalorimeter ohne (a) und mit (b) Kondensationsspirale

3.2 Bestimmung der Schmelzenthalpie von Eis

Vor Beginn des Experimentes ist zu gewährleisten, dass die zur Messung verwendeten Eismwürfel auf eine Temperatur von $T_s = 0^\circ\text{C}$ gebracht wurden. Hierzu wird das Eis in ein isoliertes Wassergefäß ($T \approx 5^\circ\text{C}$) gebracht, ein Teil davon in einen speziellen Einsatz (s. Abb. 4).

In das Kalorimetergefäß, welches zuvor mit Wasser (Masse m_w) bei Raumtemperatur T_1 gefüllt und anschließend gewogen wurde, werden nun ca. 50 g trockene Eismwürfel gegeben und der Temperatur-Zeit-Verlauf der Abkühlung registriert. Die Eismasse m_{Eis} ergibt sich aus einer abschließenden Wägung des gesamten Gefäßes. Die spezifische Schmelzwärme für Eis ergibt sich dann aus der Wärmebilanz:

$$(m_w c_w + C) \cdot (T_1 - T_M) = m_{\text{Eis}} \cdot q_s + m_{\text{Eis}} c_w \cdot (T_M - T_s). \quad (9)$$

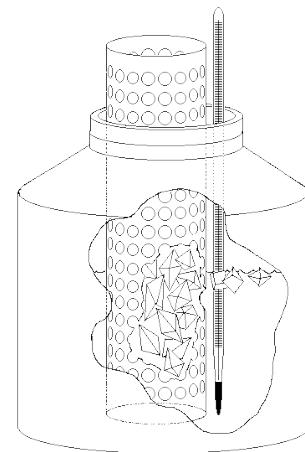


Abb. 4: Kalorimeter zur Bestimmung der Schmelzwärme

3.3 Verdampfungs- oder Kondensationsenthalpie

Das Kalorimetergefäß, welches die gläserne Kondensationsspirale enthält, wird mit Wasser von Raumtemperatur gefüllt. Die im Verdampferkolben befindliche Flüssigkeit etwa 100 bis 150 ml wird zum Sieden gebracht (Siedetemperatur T_{si}). Nach Ausbildung stationärer Verhältnisse im Verbindungsrohr zum Kalorimetergefäß wird die Verbindung zur Kondensationsspirale hergestellt (s. Abb. 5) und im Verlauf einiger Minuten Kondensat angesammelt. Nach Abtrennen der Verbindung zum Verdampfer und Abwarten des Temperatursausgleichs wird die Endtemperatur T_{M} im Inneren des Kalorimetergefäßes registriert, die Masse des Kondensats m_{D} ergibt sich in Analogie zu den oben beschriebenen Messabläufen aus mehreren Wägungen durch Differenzbildung. Die spezifische Kondensationswärme ergibt sich aus der Beziehung:

$$m_{\text{D}} \cdot q_{\text{v,a}} + m_{\text{D}} c_{\text{Fl}} \cdot (T_{\text{si}} - T_{\text{M}}) = (c_{\text{w}} \cdot m_{\text{w}} + C) \cdot (T_{\text{M}} - T_1). \quad (10)$$

mit c_{Fl} als spezifische Wärmekapazität der kondensierten Flüssigkeit. Die damit bestimmte Größe $q_{\text{v,a}}$ setzt sich aus zwei Anteilen zusammen: Zum Trennen der Moleküle muss nur die innere Verdampfungsenthalpie $q_{\text{v,i}}$ aufgebracht werden. Die verbleibende geringe Differenz, die Verdrängungsarbeit des Dampfes gegen den äußeren Luftdruck p_{L} , berechnet sich über $p_{\text{L}} \cdot v_{\text{d}} = R' \cdot T$ zu:

$$q_{\text{v,i}} = q_{\text{v,a}} - p_{\text{L}} \cdot (v_{\text{d}} - v_{\text{fl}}) \approx q_{\text{v,a}} - p_{\text{L}} \cdot v_{\text{d}} = q_{\text{v,a}} - R' \cdot T \approx q_{\text{v,a}} - R' \cdot T_{\text{si}}. \quad (11)$$

Dabei ist $R' = R/M$ die spezifische Gaskonstante, die sich aus der universellen Gaskonstante $R = 8,315 \text{ J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$ sowie der molaren Masse M der Flüssigkeit zusammensetzt (z.B. $M = 18 \text{ g/mol}$ für Wasser).

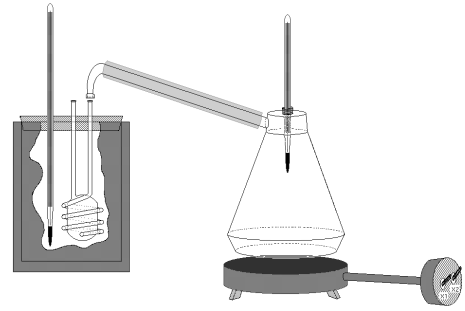


Abb. 5: Bestimmung der Verdampfungswärme

4 Platzanleitung

4.1 Aufgabenstellung

1. Bestimmen Sie die **Wärmekapazität C eines Kalorimeters** nach der Mischungsmethode.
2. Ermitteln Sie die **spezifische Schmelzwärme q_s** von Eis.
3. Bestimmen Sie die **innere Verdampfungsenthalpie $q_{v,i}$** von Ethanol oder Wasser.

4.2 Hinweise zur Versuchsdurchführung

Bestimmung der Wärmekapazität des Kalorimetergefäßes

- Zunächst wird die Leermasse des Kalorimetergefäßes einschließlich Deckel und Rührer (Abb. 3a) und bei nachfolgender Bestimmung der Verdampfungsenthalpie $q_{v,i}$ zusätzlich auch mit der Kondensationsspirale ermittelt (Abb. 3b).
- Anschließend wird das Kalorimetergefäß mit ca. 500 bis 560 ml kaltem Wasser gefüllt. Nach ca. zwei bis fünf Minuten haben sich die Temperaturen von Gefäß und Wasser ausgeglichen und die Temperatur T_1 ist zu messen. Anschließend ist die Wägung des gefüllten Kalorimeters durchzuführen, um danach die Masse des kalten Wassers $m_{w,1}$ durch Differenzbildung bestimmen zu können.
- Erhitzen Sie weiterhin Wasser auf $T_2 = 100^\circ\text{C}$, und geben Sie etwa 280 bis 360 ml in das Kalorimetergefäß. Messen Sie nach einigem Rühren und dem Temperatúrausgleich die Mischungstemperatur T_M und führen Sie erneut eine Wägung des Kalorimeters durch. Bestimmen Sie anschließend durch Differenzbildung die Masse $m_{w,2}$ des zugefügten heißen Wassers.
- Die gesuchte Wärmekapazität des Kalorimeters C ergibt sich aus der Bilanzgleichung:

$$(m_{w,1}c_w + C) \cdot (T_1 - T_M) = m_{w,2}c_w \cdot (T_M - T_2). \quad (12)$$

Verwenden Sie für die spezifische Wärmekapazität von Wasser den Wert $c_w = 4,1868 \text{ kJ}/(\text{kg} \cdot \text{K})$.

Ermittlung der spezifischen Schmelzwärme von Eis

- Vor Beginn des Experiments ist zu gewährleisten, dass die zur Messung verwendeten Eiswürfel eine Temperatur von $T_E \approx T_s = 0^\circ\text{C}$ haben. Um dies zu realisieren, füllen Sie das isolierte Vorratsgefäß mit Wasser und fügen Sie ca. drei Paletten Eiswürfel (300 bis 400 g) hinzu. Die Temperatur des Wassers sollte dadurch von Raumtemperatur auf etwa $T = 5^\circ\text{C}$ erniedrigt werden. Befüllen Sie anschließend das eingesetzte Rohr (Abb. 4) mit weiteren Eiswürfeln (ca. 100 g).
- In das Kalorimetergefäß werden ca. 700 ml des Wassers von Raumtemperatur gefüllt. Nach ca. zwei bis fünf Minuten wird die Ausgleichstemperatur T_1 gemessen, anschließend wird das gefüllte Kalorimetergefäß gewogen, um die Masse m_w des zugefügten Wassers bestimmen zu können.

- Etwa drei Minuten nach Zugabe des Eises in das Rohr des Vorratsgefäßes werden ca. sechs bis acht Eiswürfel (ca. 50 g) entnommen und diese nach der Trocknung mittels Zellstofftüchern in das Kalorimetergefäß gegeben. Der Temperatur-Zeit-Verlauf der Abkühlung ist zu registrieren und die Mischungstemperatur T_M zu bestimmen. Danach ist eine erneute Wägung des gefüllten Kalorimeters durchzuführen. Die Masse des zugefügten Eises m_{Eis} folgt mittels Differenzbildung.
- Die gesuchte spezifische Schmelzwärme q_s von Eis folgt aus der Wärmebilanz:

$$(m_w c_w + C) \cdot (T_1 - T_M) = m_{\text{Eis}} \cdot q_s + m_{\text{Eis}} c_w \cdot (T_M - T_s). \quad (13)$$

Bestimmung der inneren Verdampfungsenthalpie von Ethanol oder Wasser

- Das Kalorimetergefäß, welches die gläserne Kondensationsspirale enthält (siehe Abb. 6), wird mit ca. 700 ml Wasser von Raumtemperatur gefüllt. Nach dem Temperatúrausgleich (etwa zwei bis fünf Minuten) ist die Temperatur T_1 zu messen und anschließend das gefüllte Kalorimetergefäß zu wägen, um die Masse m_w des Wassers durch Differenzbildung zu bestimmen.
- Die im Verdampferkolben befindliche Flüssigkeit (ca. 100 ml) wird zum Sieden gebracht.
- Nach Ausbildung eines stationären Dampfstromes ist die Verdampferapparatur mit der Kondensationsspirale zu verbinden und ca. zehn bis 15 Minuten lang Kondensat im Kalorimeter anzusammeln. Anschließend ist die Kondensationsspirale vom Verdampfer zu trennen. **Vorsicht beim Umgang mit den Glasgeräten. Bruchgefahr!**
- Messen Sie die Mischtemperatur T_M und wägen Sie das gefüllte Kalorimeter erneut. Bestimmen Sie anschließend durch Differenzbildung die Masse m_D des Kondensats. Die äußere Verdampfungsenthalpie folgt nun aus der Wärmebilanz:

$$m_D \cdot q_{v,a} + m_D c_{\text{Fl}} \cdot (T_{\text{si}} - T_M) = (m_w c_w + C) \cdot (T_M - T_1). \quad (14)$$

Für Ethanol verwenden Sie eine spezifische Wärmekapazität von $c_{\text{Fl}} = 2,38 \text{ J}/(\text{g} \cdot \text{K})$.

- Beachten Sie bei der Berechnung der inneren Verdampfungsenthalpie $q_{v,i}$, dass die spezifische Gaskonstante durch $R' = R/M$ gegeben ist, wobei $R = 8,315 \text{ J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$ die universelle Gaskonstante und M die molare Masse der kondensierten Flüssigkeit ist.

$$q_{v,i} \approx q_{v,a} - R' \cdot T_{\text{si}}. \quad (15)$$



Abb. 6: Arbeitsplatz

5 Anhang

5.1 Gleichheit der Flächen

Es geht um die Berechnung der vom Kalorimeter aufgenommenen (oder abgegebenen) Wärmeenergie, z.B. der linken Seite von Gleichung (14), worin ohne Korrektur die Temperaturdifferenz verfälscht ist. Diese Korrektur gelingt bei Berücksichtigung der an die Umgebung mit der Temperatur T_u während der endlichen Mischungszeit abgeleiteten Wärmeenergie Q^u , die sich mit der Konstanten für die Kalorimeterverluste k entsprechend Gleichung (7) berechnet. Es werden zwei Abkühlungskurven (s. Abb. 7) verglichen:

1. Ohne Mischungsvorgang würde die Kurve $T_1(t)$ von A über B und D nach F verlaufen und die dabei nach außen abgegebene Wärmeenergie wäre nach (7):

$$Q_1^u = k \cdot \int_0^\infty (T_1 - T_u) dt. \quad (16)$$

2. Beim Mischungsexperiment läuft die Kurve von A über B und E nach F und die dabei an die Umgebung abgegebene Wärme ist:

$$Q_m^u = k \cdot \int_0^\infty (T_m - T_u) dt. \quad (17)$$

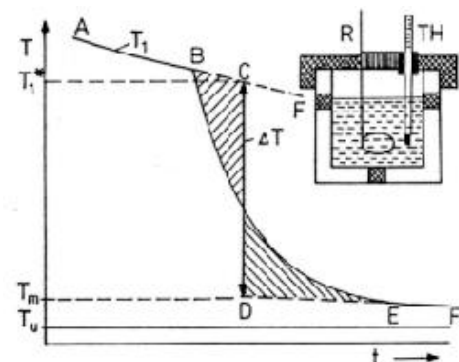


Abb. 7: Abkühlungskurven

Die Differenz beider Beträge der Wärmeenergie

$$Q_1^u - Q_m^u = k \cdot \int_0^\infty (T_1 - T_m) dt. \quad (18)$$

stellt als Fläche die zu messende Wärmemenge, also die linke Seite von (12), dar. Sie muss unabhängig von der Zeitdauer des Ausgleichs Δt sein, also auch für den Idealfall $\Delta t \rightarrow 0$ (Verlauf über die Punkte A, B, C, D und E) gelten. Damit ist zu fordern, dass die Flächen (Integrale), die zu den Kurven A-B-E und A-B-C-D-E gehören, identisch sind. Das bedeutet aber, daß die schraffierten Flächen in Abb. 7 gleich sein müssen.

5.2 Herleitung der Clausius-Clapeyronschen Gleichung

Man betrachtet einen Kreisprozess mit einer Flüssigkeit, die bei der Temperatur $T + dT$ verdampft, wobei gegen den Dampfdruck $p_d + dp$ die Arbeit $W_1 = (p_d + dp) \cdot (V_d - V_{fl})$ aufzubringen ist (Punkt 1 zu Punkt 2). Nach adiabatischer Entspannung (zu Punkt 3) wird die Temperatur T erreicht und der Dampf (bzw. dann das Dampf-Flüssigkeits-Gemisch) beim Druck p_d komprimiert, bis alles verflüssigt ist (Punkt 4), wobei die Arbeit $W_2 = p_d \cdot (V_d - V_{fl})$ gewonnen wurde. Danach wird durch geringfügige Temperatur- und Druckerhöhung wieder Punkt 1 erreicht.

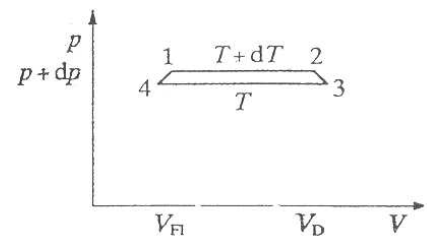


Abb. 8: Kreisprozess mit verdampfender Flüssigkeit

Bezüglich der Energiebeiträge entfallen die Übergänge $2 \rightarrow 3$ und $4 \rightarrow 1$ im Grenzfall $dT \rightarrow 0$, sodass die zugeführte Verdampfungswärme Q_v mit dem Wirkungsgrad des Carnot-Prozesses ($\eta_C = \frac{dT}{T}$) teilweise in die Arbeit $\Delta W = W_1 - W_2 = dp_d \cdot (V_d - V_{fl})$ umgewandelt wurde:

$$\eta_C = \frac{\Delta W}{Q_v} = \frac{dp_d \cdot (V_d - V_{fl})}{Q_v} = \frac{dT}{T}. \quad (19)$$

Nach Umstellung der rechten Seite sowie nach Übergang zur spezifischen Verdampfungsenthalpie $q_v = Q_v/m$ und den spezifischen Volumina $v_d = V_d/m$ und $v_{fl} = V_{fl}/m$ folgt die Gleichung (2).

T / °C	c / kJ · kg ⁻¹
0	2525
100	2249
170	2015
264	614
374	0

Tab. 1: Spezifische Wärmekapazitäten von Wasser (374 °C ist dessen kritische Temperatur)

Die Gleichungen (2) und (18) enthalten auch näherungsweise die Temperaturabhängigkeit von $Q_{v,i}$ (siehe experimentelle Werte für H₂O in Tabelle 1). Aus der Clausius-Clapeyronschen Gleichung lässt sich auch der wesentliche Verlauf der Dampfdruck-Kurve weit unterhalb der kritischen Temperatur abschätzen. Dazu multiplizieren wir (2) mit m und beachten $p \cdot V_d = R \cdot T$:

$$Q_v \approx T \cdot \frac{dp_d}{dT} \cdot (V_d - V_{fl}) = T \cdot \frac{dp_d}{dT} \cdot \frac{R \cdot T}{p_d}.$$

Hieraus folgt eine Differentialgleichung für die Dampfdruck-Kurve $p_d(T)$:

$$\frac{dp_d}{p_d} \approx \frac{Q_v}{R \cdot T^2} \cdot dT \quad \Rightarrow \quad p_d \sim \exp\left(-\frac{Q_v}{R \cdot T}\right).$$

5.3 Versuchsbedingungen, thermodynamische Potentiale

Man muss unterscheiden, ob der betreffende Prozess (z. B. eine Phasenumwandlung) bei konstantem Druck (isobar), konstantem Volumen (isochor), konstanter Temperatur (isotherm) oder konstanter Wärme (adiabatisch) durchgeführt wird. Allgemein ist je nach den Versuchsbedingungen das thermodynamische Gleichgewicht gegeben durch das Minimum der entsprechenden Energiegröße (siehe Tabelle 2), wobei – Bezug nehmend auf die innere Energie U – differentiell kleine Änderungen in der Nähe des Gleichgewichtes betrachtet werden.

Bedingungen	Größe	Integrale Form	Differentielle Form
$Q^*, V = \text{const.}$	innere Energie	U	$dU = T \cdot dS - p \cdot dV$
$Q^*, p = \text{const.}$	Enthalpie	$H = U + pV$	$dH = T \cdot dS + V \cdot dp$
$V, T = \text{const.}$	freie Energie	$F = U - TS$	$dF = -S \cdot dT - p \cdot dV$
$p, T = \text{const.}$	freie Enthalpie	$G = U - TS + pV$	$dG = -S \cdot dT + V \cdot dp$

Tab. 2: Thermodynamische Potentiale für verschiedene Versuchsbedingungen

Daher muss – streng genommen – bei konstantem Luftdruck und (auf den Idealfall korrigiert) adiabatischen Bedingungen von Umwandlungsenthalpien gesprochen werden. Im Rahmen des Praktikums genügt auch der Begriff „Umwandlungswärme“ (Enthalpie = Erwärmung).

Wasser (H ₂ O)		Ethanol (C ₂ H ₅ OH)	
$T/^{\circ}\text{C}$	p_d/mbar	$T/^{\circ}\text{C}$	p_d/mbar
98,5	960,2	76	926
99,0	977,6	77	963
99,5	995,3	78	1003
100,0	1013,2	78,4	1013,2
100,5	1031,5	79	1043
101,0	1049,9	80	1088

Tab. 3: Auszüge aus Dampfdruck-Kurven Dampfdruck p_d gegen Temperatur T [3][9]

Autorenschaft

Diese Versuchsanleitung wurde in ihrer ursprünglichen Form von U. Escher, A. Sadovsky und P. Tetzl erstellt und von M. Kreller, J. Kelling, F. Lemke, S. Majewsky bearbeitet. Änderungen wurden von der Praktikumsleitung am 17.03.2026 durchgeführt.

Fragen

1. Wovon hängt der Dampfdruck einer Flüssigkeit ab?

2. Was ist die kritische Temperatur in Bezug auf die Dampfdruck-Kurve?
3. Welche Arten der Wärmeübertragung führen zum Temperatúrausgleich beim realen Kalorimeter mit konstanter Masse? Wie gelingt gute Wärmeisolation?
4. Was versteht man unter Sublimation?
5. Was besagt die Gleichung von Clausius-Clapeyron?
6. Was versteht man unter dem Tripelpunkt? Bei welchen (p, T) -Koordinaten liegt er etwa bei Wasser?
7. Wie kann man Temperaturen und Wärmemengen messen?
8. Was besagt die van-der-Waals'sche Gleichung?
9. Wann siedet eine Flüssigkeit? Wie bestimmt man die Siedetemperatur T_{si} von Wasser?
10. Wodurch ist der Anstieg der Dampfdruck-Kurve $p_d(T)$ gegeben?
11. Wie korrigiert man bei kalorimetrischen Messungen die Verluste durch Wärmeaustausch mit der Umgebung?
12. Was versteht man unter Siedeverzug? Wie kann man ihn verhindern?
13. Wie erklären sich das Schlittschuh-Laufen und das Fließen der Gletscher über den Unterschied im spezifischen Volumen zwischen Wasser und Eis?
14. Zeichnen Sie den Temperatur-Zeit-Verlauf für eine gleichmäßige Energieabführung aus einer bestimmten Masse von Wasserdampf bis hin zu Eis! Was könnte man im Idealfall aus den Kurvenabschnitten bestimmen?

Literatur

- [1] C. Gerthsen, H. Vogel, Physik, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg 1995.
- [2] A. Recknagel, Physik: Schwingungen, Wellen, Wärmelehre, Technik-Verlag, Berlin 1990.
- [3] F. Kohlrausch, Praktische Physik, Band 1/3, Teubner-Verlag, Stuttgart 1996.
- [4] H. Niedrig, Physik, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg 1992.
- [5] W. Walcher, Praktikum der Physik, Teubner-Verlag, Stuttgart 1989.
- [6] H. J. Paus, Physik in Experimenten und Beispielen, Verlag C.-Hanser, München 1995.
- [7] G. Joos, B. Fricke, Lehrbuch der theoretischen Physik, Aula-Verlag, Wiesbaden 1989.
- [8] W. Ilberg (Hrsg.), M. Krötzsch (Hrsg.) et. al., Physikalisches Praktikum für Anfänger, Teubner-Verlag, Leipzig 1994.
- [9] J. d'Ans (Hrsg.), E. Lax (Hrsg.), Taschenbuch für Chemiker und Physiker, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg 1967.